TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

RAYMOND DELABY

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE ALBERT BLANCHARD

3 et 3 bis, Place de la Sorbonne

1928

APERÇU GÉNÉRAL

Mon activité s'est dirigée, pendant ces dernières années, vers l'enseignement, la collaboration aux périodiques scientifiques, les recherches de laboratoire et l'hygiène industrielle. En m'inspirant de cet ordre, j'ai rédigé l'aperçu suivant.

I. Enseignement. — Pendant l'exercice de mes fonctions de préparateur à la Faculté de Lille, puis à celle de Paris, je n'eus pas l'occasion de faire preuve d'aptitudes pédagogiques dans ces établissements d'enseignement supérieur : le rôle du préparateur est d'aider le professeur à l'organisation de son laboratoire, à la direction de ses élèves, indépendamment de la préparation du cours. Cependant, une circonstance heureuse m'a permis d'enseigner : la création, en 1922, de l'*Ecole professionnelle des Vérificateurs des douanes*. Je fus alors nommé Professeur du cours de Technologie des produits chimiques et des combustibles liquides. Depuis la fondation de cette école, je continue d'assurer ces fonctions. Le cours comprend des notions pratiques sur les produits de la grande industrie chimique, sur les métalloïdes et leurs dérivés, sur les métaux et leurs sels, sur les produits organiques. Outre l'histoire industrielle abrégée des produits, je traite plus particulièrement : leur identification par les moyens les plus simples, la distinction des qualités commerciales et la comparaison de celles-ci avec les rubriques du tarif ; des études économiques sur les marchés mondiaux des matières premières et des produits fabriqués s'y trouvent également. Chaque élève reçoit un exemplaire dactylographié du cours, revu chaque année et mis à jour d'après les progrès de la technique industrielle et les modifications apportées au tarif. Près de 600 élèves ont actuellement passé à l'Ecole des Vérificateurs. Ma contribution à la formation technique des élèves de cette école a été appréciée par le haut personnel des Douanes et, sur la proposition de M. le Directeur général Cnocarne, M. le Ministre des Finances a bien voulu me nommer Chevalier de la Légion d'Honneur.

A la suite du concours d'Agrégation des Facultés de pharmacie, le Conseil de la *Faculté de pharmacie de Paris*, où je fus nommé, me chargea de la direction d'une partie des travaux pratiques de 4e année. En cette qualité de Chef de travaux, je fais, chaque semaine, une conférence sur le programme des manipulations. Dans la section de Bromatologie, les manipulations n'ont guère subi de modifications; par contre, d'accord avec M. le Professeur Delépine, il a été créé une série de manipulations d'Hydrologie, dont l'exposé est édité chaque année. De temps à autre, M. le Professeur Delépine me fait l'honneur de me confier quelques-unes de ses leçons d'Hydrologie ou d'Hygiène.

Enfin, j'ai assuré, en remplacement de M. le Professeur A. Job, au *Conservatoire national des Arts et Métiers*, l'enseignement de la Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie, pendant l'année scolaire 1927-1928. L'auditoire a écouté, avec une extrême attention, la partie du cours que j'eus à exposer, c'est-à-dire la Chimie organique. J'ai été heureux de constater que mes efforts avaient porté leurs fruits, car les résultats du certificat annuel furent particulièrement brillants. J'ai réellement connu, à l'amphithéâtre du Conservatoire, les joies les plus vives de ma jeune carrière de professeur.

II. Collaboration aux périodiques scientifiques. — On trouvera plus loin la liste des articles documentaires, très variés, traités dans diverses revues. Pour le *Bulletin de la Société Chimique de France*, j'ai analysé, durant quatre années, les mémoires parus dans le *Journal of the Chemical Society*; ma collaboration se continue actuellement par l'analyse des travaux publiés dans les *Annales des combustibles liquides*.

Dans le domaine industriel, *Chimie et Industrie* a inséré le texte d'une conférence faite à la Société de Chimie industrielle sur la défense contre l'incendie dans l'industrie chimique. Chaque mois, le *Giornale di chimica industriale ed applicata* publie une « Lettre de France », dans laquelle j'expose les découvertes récentes et les progrès de l'industrie dans notre pays. Il y a quelques années, la Société industrielle de Rouen m'avait prié de résumer, à l'intention de ses membres, les nouvelles conceptions sur la structure de la matière; ma conférence a été reproduite dans le Bulletin de cette société.

Enfin, en pharmacie, je fais partie des collaborateurs au *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, où j'ai publié des revues très diverses

d'atomistique, de chimie industrielle, de chimie biologique, des analyses d'ouvrages, etc.

III. **Recherches de laboratoire.** — Admis dès ma première année de scolarité en pharmacie (Lille, 1910-1911) au laboratoire de M. le Professeur Ernest Gérard, je m'initiai plus particulièrement aux disciplines de la Chimie analytique et de la Chimie biologique, qui absorbaient la plus grande partie de l'activité de mon premier maître. Celui-ci me confia les fonctions de préparateur du cours de Pharmacie chimique pendant l'année scolaire 1912-1913, en même temps qu'il me demandait de l'assister dans les recherches qu'il avait entreprises sur la composition des lipoïdes : c'est là l'origine de ma première publication sur la *ferrométrie des lipoïdes*, présentée à la Société de Biologie en 1913.

Désirant acquérir la technique de la Chimie générale et prendre mes grades universitaires en Sorbonne, je vins à Paris auprès de M. le Professeur A. Valeur ; mais bientôt la guerre entrava tout travail de laboratoire. A la suite d'une intoxication par gaz, contractée pendant la bataille de Verdun, je fus ramené à l'arrière et contraint d'y rester ; vers la fin des hostilités, M. Valeur me fit appeler à son laboratoire, dépendant alors de l'Inspection des études et expériences chimiques de guerre. Parmi des recherches de tous ordres non publiables, nous avons retenu un travail *sur l'acide éthylarsinique*, non susceptible d'applications militaires et présentant un certain intérêt scientifique.

Après la guerre, j'eus l'honneur d'être désigné comme préparateur de M. le Professeur Delépine, et durant quatre années, sous son habile et affectueuse direction, je développai mes principales recherches de Chimie organique *sur les homologues de la glycérine et sur les alcools non saturés*.

L'idée directrice de ces travaux fut la recherche d'une méthode générale de préparation des aldéhydes éthyléniques $\alpha\beta$, non substitués en α: on ne connaissait encore que l'acroléine, l'aldéhyde crotonique, et la β-propylacroléine isolée à l'état de traces dans les feuilles par Curtius et Franzen. L'acroléine s'obtenant par déshydratation de la glycérine ordinaire, on pouvait penser résoudre très simplement le problème en déshydratant pareillement les α-alcoylglycérines. Mais l'étude bibliographique de ces triols ne permit de retrouver, et pour les deux premiers termes de la série seulement, qu'un simple mode de formation : l'oxydation et l'hydratation permanganiques des vinylalcoylcarbinols.

Il fallait donc établir tout d'abord un procédé commode de préparation des α-alcoylglycérines: la méthode que j'ai proposée dès 1920 rend ces composés tout à fait accessibles. Elle comporte néanmoins la série des opérations suivantes : préparation des vinylalcoylcarbinols, bromuration de ces alcools, action des acétates alcalins sur les dibromhydrines ainsi obtenues, alcoolyse des acétines, saponification par la chaux pour obtenir l'espèce pure. Chacune de ces réactions m'a entraîné dans des recherches particulières, notamment sur les matières premières initiales, les alcools secondaires non saturés : de patientes observations sur les différents facteurs influençant le rendement ont permis de préciser les conditions optima de cette préparation ; l'un de ces alcools, le vinylbutylcarbinol a été soumis avec succès au dédoublement optique. De nombreux dérivés des vinylalcoylcarbinols aussi bien que des alcoylglycérines ont été préparés, leurs constantes physiques déterminées avec soin, certaines de leurs réactions étudiées : un des chapitres importants de ma thèse de doctorat est relatif au comportement des organo-magnésiens mixtes vis-à-vis de l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, action différente suivant que l'on met en œuvre un dérivé alcoylé ou un dérivé arylé, et ce fut l'occasion d'ébaucher l'étude des tétralcoyl-diaminoalcools. Quant à la déshydratation catalytique de l'éthylglycérine, elle n'aboutit qu'à un mélange extrêmement complexe, dans lequel on a caractérisé la présence d'acroléine, de vinyléthylcétone et d'un dérivé du furfurane de constitution indéterminée.

Mais la β-éthylacroléine fut quand même atteinte par une voie toute différente. Dans l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine, on obtient un mélange des mono-, di- et tri-formines de ce triol. La distillation sèche de ce mélange fournit de l'eau, du gaz carbonique et deux esters formiques d'alcools non saturés mélangés à ces deux alcools eux-mêmes : après saponification, on isole un alcool secondaire, le vinyléthylcarbinol, et son isomère primaire, l'alcool β-éthylallylique. Celui-ci se transforme par oxydation en l'aldéhyde correspondant.

La méthode de préparation des alcoylglycérines a été appliquée avec succès à celle des *méthylalcoylglycérines*, et, malgré le nombre de transformations qu'elle comporte, elle a pu soutenir avantageusement la comparaison avec trois autres procédés employés ces dernières années pour fixer deux oxhydriles sur une liaison éthylénique.

Ces recherches ont été développées, d'autres sont venues s'y ajouter.

Passant à la série hydrocyclique, j'ai pu obtenir la *cyclohexylglycérine* dans de bonnes conditions.

Les cétones vinylées, produits lacrymogènes, présentant des aptitudes réactionnelles variées en raison de leurs deux groupements fonctionnels, avaient attiré mon attention ; je cherchai à les obtenir par un procédé plus simple que celui mis en œuvre habituellement : de là, toute une série de recherches d'ordre catalytique sur l'oxydation et la déshydrogénation des vinylalcoylcarbinols. Dans cette dernière transformation sur nickel et sur cuivre réduits, même dans le vide, la réaction se complique d'une fixation d'hydrogène sur la double liaison, et j'ai pu ainsi proposer une nouvelle méthode de préparation des *cétones éthylées*, susceptible de rendre service dans certains cas.

Un mode de formation des *cétones vinylées* a cependant été découvert : l'oxydation catalytique des vinylalcoylcarbinols dans le vide, en système gazeux, sous l'action de mousse de palladium. En milieu liquide, il y a saturation concomitante de la cétone formée : le phénomène d'isomérisation presque instantanée du vinyléthylcarbinol en diéthylcétone, par exemple, est une réaction vraiment curieuse.

D'autres recherches ont été entreprises sur les *alcools non saturés primaires*, homologues de l'alcool allylique ; comme ils permettront d'aborder une étude plus complète des homologues de l'acroléine, j'ai cherché à les atteindre en évitant de passer par le stade alcoylglycérine. L'action du formiate de sodium sur les dibromhydrines des alcoylglycérines résout heureusement ce problème ; la décomposition, sous l'influence de la chaleur, de la diformine engendrée, donne l'ester formique de l'alcool β-alcoylallylique, et par saponification, on passe à l'alcool cherché. Depuis, M. Bouis a résolu le problème de cette isomérisation, d'une manière encore plus élégante : le nombre des transformations a été diminué et le rendement, amélioré.

En collaboration avec mes élèves — plusieurs ont d'ailleurs obtenu, grâce à ces travaux, le diplôme de docteur de l'Université, soit à la Faculté de pharmacie, soit à la Faculté des sciences — j'ai continué à travailler sur les alcools non saturés et leurs dérivés. Le mécanisme de la formation de l'*alcool allylique* a été minutieusement étudié. Dans le produit de l'estérification de la glycérine par l'acide formique, une monoformine et une diformine ont été isolées ; d'autre part, la monoformine 1 et les diformines 1.2 et 1.3 de la glycérine ont été préparées

par action du formiate de sodium sur les halohydrines correspondantes. Tous ces composés ont été parallèlement soumis à l'action de la chaleur, et l'on a déterminé qualitativement et quantitativement les produits gazeux et liquides de la décomposition. Les conclusions de cet important travail, effectué avec la collaboration de P. DUBOIS et non entièrement publié, ont permis d'obtenir l'alcool allylique avec des rendements supérieurs à ceux de tous les procédés décrits jusqu'ici.

Deux de mes élèves travaillent, depuis une année, l'un sur une méthode satisfaisante de préparation des *aldéhydes β-alcoylallyliques*, différente de l'oxydation chromique des alcools correspondants ; l'autre sur la formation des *alcoylquinoléines* et des colorants du groupe de l'anthraquinone-quinoléine : les résultats déjà obtenus seront l'objet de communications prochaines.

Dans une autre série, j'ai étudié les conditions optima permettant l'obtention du *formal du thymol*, et occasionnellement, l'investigation a porté sur les deux homologues supérieurs : le dithymoxyéthane et le dithymoxypropane, ce dernier inconnu jusqu'alors.

Ainsi, ces travaux se rapportent presque tous aux composés à fonctions multiples, domaine souvent délaissé, surtout en raison de la difficulté d'obtention des matières premières.

L'analyse immédiate des produits naturels tente souvent les chimistes qui ont acquis une certaine expérience de la technique de synthèse. Depuis deux ans, avec la collaboration avertie de mon ami R. CHARONNAT, Chef de laboratoire à la Faculté de pharmacie, j'ai entrepris, sur diverses *huiles végétales*, de longs travaux qui vont être publiés incessamment. Nous avons d'ailleurs donné au *Bulletin des Sciences pharmacologiques* des observations, faites au cours de ces recherches, sur la *détermination de l'indice d'iode*, observations qui seront utilement consultées par les laboratoires d'analyses des matières grasses.

Nous avons également donné la description d'un *séparateur pour distillation fractionnée continue sous pression réduite* : cet appareil pourra rendre service dans les laboratoires de recherches, et peut-être dans l'industrie, où l'on utilise quotidiennement ce procédé de séparation.

Qu'il me soit permis de rappeler ici les précieux encouragements qui m'ont été apportés au cours de ces travaux. En 1920, la Société Chimique de France m'a décerné le prix ADRIAN. Quelques années plus tard, la Faculté de pharmacie m'attribua la majeure partie du prix GOBLEY.

Et en 1926, je reçus de l'Académie des Sciences, la moitié de la fondation Cahours.

IV. Hygiène industrielle. — Malgré l'intérêt captivant de ces recherches, mes fonctions d'Inspecteur, puis d'Inspecteur principal adjoint des Etablissements dangereux, insalubres et incommodes m'ont permis de m'intéresser à diverses questions d'Hygiène industrielle. Parmi les nombreux rapports fournis au service depuis 1920, certains méritent une mention spéciale : ceux qui concernent les industries non comprises dans la nomenclature des Etablissements classés et présentant des dangers ou des inconvénients de nature à les y faire inscrire ; leurs conclusions ont d'ailleurs été adoptées par le Conseil départemental d'Hygiène de la Seine ; telles sont les propositions de classement de la fabrication des objets en corozo, de la fabrication du vermillon avec emploi de sulfures ou de sulfhydrates alcalins, des dépôts de gaz liquéfiés toxiques (chlore, oxychlorure de carbone, ammoniac, anhydride sulfureux), etc.

Il est toujours intéressant d'avoir vu en fonctionnement la plupart des industries, car les professeurs n'en possèdent souvent qu'une connaissance livresque. La fréquentation des ingénieurs, lors de la visite des usines, m'a été la plupart du temps très profitable ; et j'ai la conviction d'en avoir retiré un réel bénéfice pour mon enseignement à l'Ecole des Vérificateurs des Douanes et au Conservatoire des Arts et Métiers.

TITRES

GRADES UNIVERSITAIRES

1908. Bachelier (Mathématiques).

1913. Pharmacien de 1re classe.

1921. Licencié ès sciences physiques (Certificats de Physique générale, Chimie générale, Chimie biologique et Chimie appliquée).

1923. Docteur ès sciences physiques.

1926. Apte aux fonctions d'Agrégé dans les Facultés de pharmacie (section de Pharmacie chimique et des Sciences physiques et chimiques appliquées à la pharmacie), 1er du classement.

FONCTIONS

Préparateur du cours de Pharmacie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille, 1912-1913.

Interne en Pharmacie à l'Hospice départemental Paul-Brousse, 1913-1914, puis août à novembre 1919.

Préparateur du cours d'Hydrologie et d'Hygiène à la Faculté de Pharmacie de Paris, 1919-1923.

Inspecteur des Etablissements insalubres, dangereux et incommodes (Etablissements classés) du département de la Seine, 1er du classement, 1920-1922.

Professeur du cours de Technologie des produits chimiques et des combustibles liquides à l'Ecole professionnelle des Vérificateurs des Douanes, depuis 1922.

Examinateur du concours d'entrée au Ministère des Finances (Direction générale des Douanes), depuis 1922.

Inspecteur Chef de secteur des Etablissements classés, 1922-1925.

Préparateur du cours de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie de Paris, 1923-1926.

Inspecteur principal adjoint des Etablissements classés, depuis 1925.

Agrégé près la Faculté de Pharmacie de Paris, depuis 1926.

Professeur remplaçant de Chimie générale au Conservatoire national des Arts et Métiers, 1927-1928.

DISTINCTIONS HONORIFIQUES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille :
1911. 1er Prix (Médaille d'argent).
1912. 1er Prix (Médaille d'argent).
1913. 1er Prix (Médaille d'or).

Lauréat de la Société Chimique de France :
1920. Prix Adrian (Médaille Nicolas Leblanc).

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris :
1923. Prix Gobley (une partie) : 1er du classement.

Lauréat de l'Institut :
1926. Fondation Cahours (la moitié).

Membre de la Société Chimique de France, 1917.

Membre de la Société de Chimie biologique, 1921.

Membre de la Société de Chimie physique, 1922.

Membre de la Société de Chimie industrielle, 1927.

Officier d'Académie, 1927.

Chevalier de la Légion d'Honneur, 1928.

TITRES MILITAIRES

Septembre 1914. Engagé volontaire et affecté au Groupe de Brancardiers Ambulance de la 89e division.

Novembre 1914. Nommé Pharmacien aide-major de 2e classe par décision de M. le Général Humbert, au cours de la campagne de l'Yser.

Septembre 1916. Après convalescence, affecté au Laboratoire de Chimie comme Chef du laboratoire de toxicologie.

Juin 1916. Cité à l'ordre du jour de la 36e D. I. au cours de la bataille de Verdun, Croix de guerre ; évacué vers l'intérieur.

Septembre 1916. Après convalescence, affecté au Laboratoire de Chimie de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce.

Janvier 1918. Affecté au Laboratoire de M. le Professeur Valeur (Inspection des études et expériences chimiques rattachée au Ministère de l'Armement).

Mars 1918. Nommé Pharmacien aide-major de 1re classe.

Août 1919. Démobilisé.

Janvier 1926. Nommé Pharmacien major de 2e classe.

LISTE CHRONOLOGIQUE
DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ABRÉVIATIONS

Ann. Ch. = Annales de Chimie.
B. S. P. = Bulletin des Sciences pharmacologiques.
Bull. = Bulletin de la Société chimique de France.
C. R. = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
C. R. Soc. Biol. = Comptes rendus hebdomadaires des séances de la Société de Biologie.

Les chiffres entre crochets [ ] *indiquent les séries; les chiffres gras, les tomes; les chiffres ordinaires qui suivent, les pages; enfin, le dernier nombre en* italiques, *l'année.*

1. Contribution à la composition chimique des lipoïdes. Ferrométrie des lipoïdes (en collaboration avec E. Gérard), *C. R. Soc. Biol.*, **74**, 94-95, *1913.*
2. Sur la production de l'acide éthylarsinique (en collaboration avec A. Valeur), *Bull.* [4], **27**, 366-370, *1920.*
3. Sur les alcoylglycérines. I. Préparation des vinylalcoylcarbinols, *C. R.* **175**, 967-970, *1922; Bull.* [4], **33**, 602-626, *1923; Ann. Ch.* [9], **19**, 275-308, *1923.*
4. Sur les alcoylglycérines. II. Passage des vinylalcoylcarbinols aux alcoylglycérines, *C. R.*, **175**, 1152-1154, *1922; Bull.* [4], **33**, 711-725, *1923; Ann. Ch.* [9], **19**, 309-326, *1923.*
5. Caractérisation des alcoylglycérines, *C. R.*, **176**, 396-399, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 33-45, *1923.*
6. Préparation de quelques éthers et de quelques dérivés glycidiques des alcoylglycérines, *C. R.*, **176**, 589-591, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 45-56, *1923.*
7. Action des composés organo-magnésiens mixtes sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, *C. R.*, **176**, 1153-1156, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 57-81, *1923.*
8. Action des halogénures de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, *C. R.*, **176**, 1326-1327, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 63-68, *1923.*

9. Action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. Passage à la β-éthylacroléine, *C. R.*, **176**, 1898-1901, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 196-215, *1923.*

10. Déshydratation catalytique de l'éthylglycérine, *C. R.*, **177**, 690-693, *1923; Ann. Ch.* [9], **20**, 216-282, *1923.*

11. Isomérisation des vinylalcoylcarbinols en éthylalcoylcétones (en collaboration avec J. M. Dumoulin), *C. R.*, **180**, 1277-1279, *1925; Bull.* [4], **39**, 1578-1584, *1926;* communication au 58e Congrès des Sociétés savantes, Paris, *1925.*

12. Sur les méthylalcoylglycérines (en collaboration avec G. Morel), *C. R.*, **180**, 1408-1410, *1925; Bull.* [4], **39**, 220-230, *1926;* communication au 58e Congrès des Sociétés savantes, Paris, *1925.*

13. Isomérisation des vinylalcoylcarbinols en alcools β-alcoylallyliques, *C. R.*, **181**, 722-724, *1925; Bull.* [4], **39**, 1575-1578, *1926.*

14. Sur la cyclohexylglycérine (en collaboration avec M. M. Janot), *C. R.*, **181**, 1146-1147, *1925; Bull.* [4], **39**, 1618-1621, *1926.*

15. Oxydation catalytique des vinylalcoylcarbinols en vinylalcoylcétones en présence de noir de palladium, *C. R.*, **182**, 140-142, *1926.*

16. Action de l'acide formique sur les méthylalcoylglycérines (en collaboration avec G. Morel), *Bull.* [4], **39**, 416-421, *1926.*

17. Sur quelques dérivés du thymol, *Bull.* [4], **39**, 1612-1618, *1926.*

18. Sur la formation de l'alcool allylique. Préparation de formines de la glycérine (en collaboration avec P. Dubois), *C. R.*, **187**, 767-769, *1928.*

19. Note sur un séparateur pour distillation fractionnée continue sous pression réduite (en collaboration avec R. Charonnat), en publication au *Bull.*

20. Sur la détermination de l'indice d'iode (en collaboration avec R. Charonnat), en publication au *B. S. P.*

21. Sur la formation de l'alcool allylique. Pyrolyse de diverses formines de la glycérine (en collaboration avec P. Dubois), en publication aux *C. R.*

PUBLICATIONS DIVERSES

Recherches sur les alcoylglycérines; thèse pour le grade de docteur ès sciences physiques, 142 pages in-8°. — Masson et Cie, Paris, *1923*.

Collaboration au Bulletin de la Société chimique de France;

Analyse des mémoires parus dans le « Journal of the Chemical Society » de 1917 à 1921 et aux « Annales des Combustibles liquides », depuis 1926.

Analyse de l'ouvrage de M. A. Damiens, Les Isotopes : [4], **34**, 1484-1487, *1923*.

Collaboration à Chimie et Industrie;

La défense contre l'incendie dans l'Industrie chimique. Conférence faite devant la Société de Chimie industrielle, le 14 mars 1928 (**19**, 755-764, *1928*).

Collaboration au Bulletin de la Société industrielle de Rouen ;

Un aperçu des théories modernes sur la constitution de la matière. Conférence faite devant la Société industrielle de Rouen, le 18 décembre 1923 (n° 1, 70-104, *1924*).

Collaboration au Giornale di chimica industriale ed applicata;

Rédaction de la « Lettre de France » (mensuelle), depuis 1927.

Collaboration au Bulletin des Sciences Pharmacologiques;

Revue d'Hématologie. — Les méthodes de Folin et Wu pour le dosage de l'azote non protéique, de l'urée, de la créatine, de la créatinine, de l'acide urique et du sucre dans le sang (**27**, 158-171, *1920*).

Revue d'Hématologie. — Les méthodes de Folin et Wu pour le dosage des éléments azotés et du sucre dans le sang; notes complémentaires (**27**, 372-374, *1920*).

Revue d'Atomistique. — Les théories modernes sur la constitution de la matière (en collaboration avec R. Charonnat) (**29**, 191-213, 267-280, 321-332, *1922*).

Revue de Chimie industrielle. — L'alcool de sulfite (**29**, 587-591, *1922*).

Notice biographique. — Eugène Lambling (**31**, 350-361, *1924*).

Analyses d'ouvrages divers (**29**, 422, 645, *1922;* **30**, 49, 50, 51, 497, 499, *1923*).

Collaboration à la Pharmacie Française;

Notice biographique. — Amand Valeur (mars 1927).

EXPOSÉ DES TRAVAUX

Cet exposé a été dressé en suivant un ordre didactique, indépendant de la date de publication des mémoires (1). Les grandes divisions adoptées sont les suivantes :

- Alcools a fonction éthylénique.
- Aldéhydes a fonction éthylénique.
- Cétones.
- Triols.
- Combinaisons glycidiques.
- Dérivés organiques de l'arsenic.
- Lipoïdes.

ALCOOLS A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE

I. — ALCOOLS β-ALCOYLALLYLIQUES, $R-CH=CH-CH^2OH$.

Parmi les homologues supérieurs de l'alcool allylique monosubstitués en β, on ne connaissait guère que l'alcool crotonique. On conçoit le grand intérêt attaché à l'obtention de ces composés ; entre autres multiples propriétés, ils possèdent celle de se transformer par oxydation en homologues de l'acroléine que plusieurs chercheurs ont vainement essayé d'isoler.

Mes expériences ont porté sur la préparation de l'alcool β-éthylallylique et il n'est pas douteux qu'elles puissent être étendues aux

(1) Les chiffres entre crochets [ ] indiquent les numéros de la liste chronologique des mémoires se rapportant au sujet traité.

termes supérieurs de la série. Deux voies différentes m'ont permis de l'obtenir :

1. *Par l'intermédiaire de l'éthylglycérine* [9], procédé régulier ayant l'inconvénient d'exiger la préparation préalable d'un triol par une méthode commode mais comprenant de nombreuses opérations.

L'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine donne un liquide cristallisant parfois partiellement, possédant sensiblement la composition d'une diformine ; en réalité, c'est un mélange des mono- di- et triformines et d'éthylglycérine non estérifiée.

Le mélange brut des formines soumis à l'action de la chaleur, sous la pression atmosphérique, jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse marque 270°, abandonne un mélange d'eau et d'un liquide moins dense distillant entre 115 et 120°. Le résidu est constitué par de la ***triformine*** que l'on peut rectifier dans le vide et recristalliser dans l'éther de pétrole.

Le distillat, provenant par conséquent de la décomposition des mono- et diformines, renferme un mélange de deux alcools non saturés isomères $C^5H^{10}O$ et de leurs esters formiques. Après saponification et fractionnement très soigné des alcools ainsi libérés, on parvient nettement à séparer le vinyléthylcarbinol

$$CH^2 = CH - CHOH - C^2H^5$$

qui avait précisément servi de point de départ à la synthèse de l'éthylglycérine et l'***alcool β-éthylallylique*** $C^2H^5 - CH = CH - CH^2OH$ encore inconnu jusqu'ici.

L'analyse des gaz dégagés ayant permis de déceler la présence du gaz carbonique à l'exclusion de l'oxyde de carbone, la décomposition suivant le schéma rapporté ci-dessous rend parfaitement compte de la formation, d'une part des formines des deux alcools précités à partir des diformines de l'éthylglycérine (la diformine-1.3 pouvant perdre les éléments de l'eau et du gaz carbonique de deux manières différentes), d'autre part de ces alcools eux-mêmes à partir des monoformines de l'éthylglycérine (deux modes de décomposition étant prévus pour la monoformine-2) :

$CH^2(O.CO.H).CH(O.CO.H).HOHC.C^2H^5$ (Diformine-1.2.)
$CH^2(O.CO.H).CHOH.(H.CO.O)CH.C^2H^5$ (Diformine-1.3.)
→ $CH^2(O.CO.H).CH:CH.C^2H^5$ (Formine de l'alcool β-éthylallylique.)

$CH^2(O.CO.H).HOHC.CH(O.CO.H).C^2H^5$ (Diformine-1.3.)
$CH^2OH.(H.CO.O)CH.CH(O.CO.H).C^2H^5$ (Diformine-2.3.)
→ $CH^2:CH.CH(O.CO.H).C^2H^5$ (Formine du vinyléthylcarbinol.)

$$CH^2(O.CO.H).HOHC.CHOH.C^2H^5 \text{ (Monoformine 1)} \searrow$$
$$\qquad CH^2:CH.CHOH.C^2H^5 \text{ (Vinyléthylcarbinol)}$$
$$CH^2OH.(H.CO.O)CH.CHOH.C^2H^5 \text{ (Monoformine 2)} \nearrow$$

$$CH^2OH.CH(O.CO.H).HOHC.C^2H^5 \text{ (Monoformine 2.)} \searrow$$
$$\qquad CH^2OH.CH:CH.C^2H^5 \text{ (Alcool } \gamma \text{ éthylallylique)}$$
$$CH^2OH.CHOH.(H.CO.O)HC.C^2H^5 \text{ (Monoformine 3)} \nearrow$$

Le vinyléthylcarbinol a été caractérisé par ses constantes physiques identiques à celles de l'alcool de synthèse et par transformation en allophanate, F. 152°-153°.

La constitution de l'alcool γ éthylallylique a été établie de la manière suivante : son *allophanate*, $C^7H^{12}O^3N^2$, est fusible à 157°-157°,5, température de fusion assez voisine de celle de l'allophanate du vinyléthylcarbinol, mais le mélange des deux fond vers 120°. L'oxydation à fond par le mélange chromique donne de l'acide propionique ; l'oxydation nitrique fournit à côté de ce même acide, de l'acide oxalique.

Ainsi donc, la décomposition du mélange brut des formines d'une glycérine monoalcoylée en α conduit à deux alcools non saturés isomères, l'un primaire, l'autre secondaire, alors que l'alcool allylique est le seul produit de décomposition des formines de la glycérine ordinaire.

2. *A partir du vinyléthylcarbinol* [13]. En somme, le procédé précédent consiste en une isomérisation partielle d'un alcool secondaire en son isomère primaire par une suite de nombreuses transformations ; nous verrons en effet plus loin que la matière première de préparation de l'éthylglycérine est précisément le vinyléthylcarbinol.

Étant donné l'intérêt que présentait l'obtention plus facile de l'alcool non saturé primaire, j'ai imaginé la méthode suivante heureusement sanctionnée par l'expérience.

D'après le mécanisme de décomposition des formines exposé plus haut, il est clair que l'alcool primaire provient en partie de la décomposition des diformines 1.2 et 1.3, alors que l'alcool secondaire est issu des diformines 1.3 et 2.3. En cherchant à préparer la diformine 1.2, à l'exclusion de ses isomères, et en évitant le passage par l'éthylglycérine, on réalise l'isomérisation assez commodément. Voici schématiquement la série des transformations à partir du vinyléthylcarbinol : bromuration de cet alcool secondaire,

$$CH^2 = CH - CHOH - C^2H^5 \xrightarrow{+ Br^2} CH^2Br - CHBr - CHOH - C^2H^5$$

action du formiate de sodium sur la dibromhydrine de l'éthylglycérine ainsi obtenue,

$$\xrightarrow{+\,2H.CO^2Na} \underset{O.CO.H}{\overset{|}{CH^2}} — \underset{O.CO.H}{\overset{|}{CH}} — \underset{OH}{\overset{|}{CH}} — C^2H^5$$

décomposition par la chaleur de la diformine 1.2.

$$\xrightarrow{-\,(CO^2 + H^2O)} \underset{O.CO.H}{\overset{|}{CH^2}} — CH = CH — C^2H^5$$

saponification de l'ester formique de l'alcool primaire cherché

$$\xrightarrow{+\,KOH} CH^2OH — CH = CH — C^2H^5.$$

Les opérations sont très simples : seule, la rectification finale doit être faite très soigneusement. Le rendement est d'environ 20 pour 100 tenu compte de l'alcool secondaire récupéré dont on constate, malgré tout, la formation.

Mentionnons qu'une isomérisation plus simple encore a été tentée, mais les résultats furent assez peu encourageants. En série terpénique, et en général pour les alcools dont le groupe terminal est $= COH - CH = CH^2$, la migration de la double liaison sous l'influence des acides est particulièrement aisée. En essayant l'isomérisation du vinyléthylcarbinol en alcool β éthylallylique au moyen de l'acide chlorhydrique, J. Baudrenghien avait rapporté les difficultés rencontrées dans l'isolement des esters chlorhydriques intermédiaires et il n'a pu obtenir que l'acétate de l'alcool primaire. J'ai substitué à l'acide chlorhydrique d'autres acides, et le moins mauvais des essais, effectué au moyen de l'acide trichloracétique, a fourni moins de 10 pour 100 d'alcool β éthylallylique.

II. VINYLALCOYLCARBINOLS, $CH^2 = CH — CHOH — R$, [3].

Ces alcools ont servi de point de départ à la synthèse des alcoylglycérines, de grandes quantités furent nécessaires pour l'exécution de ce travail et comme les deux premiers termes seulement étaient alors connus, je me suis astreint à fixer par des essais répétés les conditions optima de la réaction. La préparation des vinylalcoylcar

hinols a été réalisée par *condensation de l'acroléine avec les composés organomagnésiens mixtes* et c'est bien grâce à la possibilité de stabilisation de l'acroléine découverte par M. Moureu et ses élèves que ces recherches ont pu être entreprises.

Certains auteurs qui utilisèrent précédemment cette réaction indiquent des rendements désastreux pour leurs opérations. Pour arriver à de bons résultats, il est essentiel de tenir compte des conditions de travail suivantes :

Condensation effectuée molécule à molécule, ou mieux emploi d'un excès de composé organomagnésien (il est encore bien préférable de doser la quantité d'organomagnésien réellement formé par la méthode proposée depuis par MM. Job et Reich et de ne condenser que la quantité correspondante d'aldéhyde; nous avons opéré ainsi dans la préparation des propénylalcoylcarbinols exposée plus loin et les résultats furent excellents); refroidissement intense et uniforme de la réaction fortement exothermique; élimination de toute trace d'acide après la décomposition du complexe, sinon on s'expose à une production plus abondante d'un produit visqueux indistillable à la pression atmosphérique; distillation du solvant au moyen d'un rectificateur très efficace pour éviter l'entraînement de l'alcool dans une proportion allant jusqu'à 50 pour 100; rectification dans le vide une première fois pour éviter toute déshydratation; dernier fractionnement à la pression atmosphérique après séchage sur baryte anhydre.

Les quatre premiers termes de la série ont été préparés de cette manière : on peut compter sur un rendement moyen de 45 pour 100 sauf pour le vinylméthylcarbinol (29 pour 100). La détermination des principales constantes physiques a permis d'établir que :

1° Les points d'ébullition sont inférieurs d'un à deux degrés à ceux des alcools saturés correspondants.

2° Il n'y a aucune exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée..

3° Les différences trouvées pour CH^2 sont en moyenne 4,58 et les valeurs de cet incrément indiquées par les physiciens sont : 4,603 par Brühl et 4,618 par Roth et Eisenlohr.

Fractions supérieures. — Malgré ces précautions on n'évite pas la formation de résidus résineux dont une partie distille à point fixe dans un vide moyen de 10 à 20 millimètres. Des analyses, déterminations physiques et chimiques n'ont pas permis d'élucider leur constitution : il est probable que ce sont des polymères (trimères ?) de ces alcools non saturés.

Généralisation de la réaction. — Il était intéressant de montrer à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens. J'ai essayé, dans ce but, de condenser

l'acroléine avec l'iodure de nonyle-magnésium : l'opération présente bien les apparences normales, mais l'on ne parvient à isoler que des traces de vinylnonylcarbinol caractérisées par l'analyse de son dibromure. Trois carbures prennent naissance en proportions notables dans cette réaction : le nonane, le nonène-1 et l'octadécane ; les divers mécanismes de formation de ces carbures ont été discutés.

Dédoublement en inverses optiques. — Cette opération a été tentée avec succès sur le vinylbutylcarbinol : on a transformé l'alcool en éther phtalique acide que l'on a combiné à la strychnine. Le sel alcaloïdique est soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone. Des sels isolés, on fait retour aux phtalates acides par addition d'ammoniaque à la solution des sels dans de l'alcool faible, puis après séparation de la strychnine par acidification avec de l'acide chlorhydrique. On saponifie par la potasse les éthers acides et entraîne à la vapeur les alcools optiquement actifs ; il suffit d'extraire les distillats à l'éther et d'éliminer le solvant.

Cette opération de dédoublement a été facilitée par le fait qu'à la troisième recristallisation du sel le moins soluble, celui-ci possédait un pouvoir rotatoire sensiblement constant : le retour à l'alcool actif a permis de déterminer le pouvoir rotatoire absolu de l'isomère lévogyre. Au moyen de cette donnée, il est facile de calculer les proportions d'alcool dextrogyre et de racémique contenus dans la solution obtenue à partir du sel le plus soluble.

III. — PROPÉNYLALCOYLCARBINOLS,
$CH^3 — CH = CH — CHOH — R$ [12].

Ces alcools secondaires non saturés résultent de la *condensation de l'aldéhyde crotonique avec les composés organomagnésiens mixtes.* Les trois premiers termes étaient déjà connus et préparés par cette méthode ; divers auteurs ont indiqué les rendements suivants : 46,5 pour 100 pour le méthylpropénylcarbinol, 65 pour 100 pour l'éthyl- et 44 pour 100 pour le propyl.

En collaboration avec G. Morel, nous avons atteint respectivement 66, 75 et 65 pour 100, d'une part, en ne condensant que la proportion d'aldéhyde correspondant à la quantité de magnésien réellement formé, d'autre part, en tenant compte des observations faites dans les condensations précédentes au moyen de l'acroléine. Les fractions supérieures sont ainsi peu abondantes.

Les propénylalcoylcarbinols, matières premières des méthylalcoylglycérines sont donc plus facilement accessibles que les vinylalcoylcarbinols préparés de la même manière à partir de l'acroléine.

IV. — MÉTHYLALCOYLÉNYLCARBINOLS,
$CH^3 - CHOH - CH = CH - R$ [16].

Ces alcools secondaires sont isomères des propénylalcoylcarbinols. Ils prennent naissance dans la *décomposition sous l'action de la chaleur des formines des méthylalcoylglycérines, l'alcoyle de celles-ci étant autre qu'un méthyle.*

Pour éclaircir cet exposé, comparons l'action de l'acide formique sur la diméthylglycérine et sur la méthyléthylglycérine. Dans les deux cas, nous avons montré avec G. Morel qu'on obtenait un mélange de formines ; sous l'action de la chaleur, la triformine reste inaltérée à 200° tandis que les mono- et di-formines se décomposent en eau, gaz carbonique et d'autres produits différents suivant le produit initial mis en œuvre.

Sans reproduire le détail des divers mécanismes possibles de décomposition de ces formines, d'ailleurs comparables à ceux indiqués pour les formines des alcoylglycérines, on démontre qu'avec la diméthylglycérine, on aboutit à la production d'un seul alcool : le méthylpropénylcarbinol qui a servi précisément de point de départ à la synthèse du triol. Avec la méthyléthylglycérine dont la formule est dissymétrique, on peut obtenir théoriquement deux alcools secondaires isomères : le propényléthylcarbinol

$$CH^3 - CH = CH - CHOH - C^2H^5$$

et le méthylbuténylcarbinol

$$CH^3 - CHOH - CH = CH - C^2H^5.$$

Les expériences ont confirmé ces vues théoriques. Dans le second cas cependant le voisinage des points d'ébullition n'a pas permis l'isolement à l'état pur des deux espèces sur les quantités dont nous disposions.

V. — VINYLCYCLOHEXYLCARBINOL,
$CH^2 = CH - CHOH - C^6H^{11}$, [14].

Cet alcool a été préparé en vue d'un travail effectué avec M. Janot sur la cyclohexylglycérine.

On condense à basse température l'acroléine stabilisée avec le bromure de cyclohexyle magnésium. Nous avons pris la peine de doser le magnésien réellement formé pour ne condenser que la pro-

portion correspondante d'sldéhyde. En observant en outre toutes les précautions prises dans les condensations analogues exposées plus haut, on peut compter sur 42 pour 100 de rendement. Les constantes physiques ont été déterminées avec soin : on constate une légère exaltation du pouvoir réfringent moléculaire. Cet alcool se caractérise immédiatement en fixant Br^2 en solution sulfocarbonique; après élimination du solvant, on étend le résidu sur plaque poreuse : le dibromure obtenu est fusible à 73°,5 (bain de mercure).

VI. — CARACTÉRISATION DES ALCOOLS NON SATURÉS [3, 9, 12].

Je pensais m'adresser aux phényluréthanes pour obtenir des dérivés cristallisés de ces alcools, mais un essai préliminaire a montré que la phényluréthane du vinylbutylcarbinol était liquide, incristallisable dans le chlorure de méthyle bouillant non plus que par séjour prolongé en un endroit frais.

La transformation en *allophanates* par la méthode décrite par M. Béhal (courant d'acide cyanique entraîné par CO^2 dans l'alcool) convient très bien pour caractériser les alcools β-alcoylallyliques, les vinylalcoylcarbinols et les propénylalcoylcarbinols. La présence d'uréthane n'a pu être mise en évidence, et ce fait confirme l'hypothèse émise par M. Béhal : il n'y aurait pas action successive sur l'alcool de deux molécules d'acide cyanique, mais plutôt réaction directe entre l'alcool et l'acide dicyanique au moment de la formation de ce dernier.

ALDÉHYDES A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE [9]

Ce chapitre de la chimie organique est encore bien incomplet. Les représentants bien étudiés sont : l'acroléine que l'on sait maintenant produire abondamment et conserver sans altération rapide; puis, l'aldéhyde crotonique préparé commodément par M. Delépine à partir du paraldéhyde.

Pour les homologues supérieurs, aucune synthèse n'avait abouti et une seule indication bibliographique se rapporte à la β-propylacroléine $C^3H^7 - CH = CH - CHO$ signalée comme l'un des constituants des plantes vertes par Curtius et Franzen en 1912 : 565 kilo-

grammes de feuilles du charme faux-bouleau (*Carpinus betulus*) ont fourni environ 35 grammes d'aldéhyde isolé à l'état de *m*-nitrobenzoylhydrazone et régénéré de celle-ci par distillation avec l'acide sulfurique dilué.

J'ai réussi à obtenir par voie synthétique, le terme intermédiaire entre la β-méthylacroléine ou aldéhyde crotonique et cette β-propylacroléine, c'est-à-dire la β-éthylacroléine *par oxydation ménagée de l'alcool correspondant*. Le réactif oxydant est le mélange chromique employé en quantité calculée pour la libération d'un atome d'oxygène pour une molécule d'alcool. Cet aldéhyde est un liquide mobile, provoquant des larmes et dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde crotonique. Il y a légère exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée.

La β-éthylacroléine fut caractérisée par sa semicarbazone et à l'occasion de cette transformation, j'ai fixé d'une façon générale les conditions optima d'obtention des semicarbazones des aldéhydes non saturés. Oxydée par l'oxyde d'argent, la β-éthylacroléine engendre l'acide β-éthylacrylique identifié par son sel d'argent.

Ces recherches permettent d'entrevoir les essais à réaliser pour compléter ce chapitre si intéressant des aldéhydes non saturés. Les matières premières de préparation de ces composés sont les alcools β-alcoylallyliques, et nous avons vu à l'article qui s'y rapporte comment la seconde méthode permet de les obtenir sans passer par l'alcoylglycérine correspondante. Ainsi, d'autres homologues de l'éthylacroléine pourront être préparés, en particulier la β-propylacroléine et l'on comparera les dérivés de ce produit de synthèse à ceux que Curtius et Franzen ont isolés à partir de l'aldéhyde retiré des feuilles de végétaux très divers.

CÉTONES

I. — ETHYLALCOYLCÉTONES C^2H^5-CO-R ; ISOMÉRISATION DES VINYLALCOYLCARBINOLS [11, 15].

C'est à l'occasion d'un travail sur les cétones vinylées qu'en collaboration avec J. M. Dumoulin, j'ai été amené à découvrir l'isomérisation des vinylalcoylcarbinols en éthylalcoylcétones. Nous pensions réaliser directement la transformation :

$$CH^2=CH-CHOH-R+O=H^2O+CH^2=CH-CO-R$$

et éviter ainsi les cinq opérations exigées par le procédé de MM. Blaiso et Maire pour atteindre les cétones vinylées à partir de l'acroléine comme matière première.

Nos premiers essais furent effectués par *oxydation catalytique* sur argent réduit. MM. Moureu et Mignonac ont montré en effet que l'amiante argentée constituait un catalyseur actif d'oxydation régulière des alcools; en particulier, l'alcool allylique a pu être oxydé en acroléine dans la proportion de 75 pour 100 d'alcool transformé. Par les différentes techniques proposées par ces auteurs et en faisant varier méthodiquement les températures des catalyseurs, les débits respectifs d'alcool, d'air ou d'oxygène, nous n'avons pu réussir à obtenir en quantité appréciable les cétones vinylées correspondant au vinyléthyl; et au vinylbutylcarbinol: entre 270 et 330°, l'alcool non saturé passe sensiblement inaltéré; à température plus élevée, il y a déshydratation et destruction.

L'oxydation chimique conduit à des résultats du même ordre: pas d'altération sous l'influence des oxydants doux tels que le bioxyde de plomb en milieu sulfurique; destruction rapide par le mélange chromique, CrO^3 en solution acétique par exemple.

Nous avons alors entrepris la *déshydrogénation catalytique* sur cuivre ou sur nickel réduits. Peu d'expériences de ce genre ont été tentées sur les alcools non saturés. MM. Sabatier et Senderens n'ont pas réussi à isoler exclusivement l'acroléine par déshydrogénation sur cuivre entre 180° et 300°: l'hydrogène se fixe immédiatement sur la double liaison de l'acroléine et la majeure partie du produit final est de l'aldéhyde propionique. Quelques années après, Bouveault a cherché à éviter la réaction secondaire en opérant dans le vide; il s'adressa à deux substances peu volatiles, le géraniol et l'alcool undécylénique et les résultats furent assez surprenants: le géraniol fut transformé presque intégralement en citral à 200° et, par contre, l'alcool undécylénique s'isomérisa en aldéhydo undécylique.

En présence de ces faits, nous avons d'abord cherché à connaître si l'alcool allylique se déshydrogénait simplement en acroléine en opérant sous pression réduite. Sous 14 millimètres, à 280-285°, sur cuivre réduit, on obtient en majeure partie du propanal tout comme dans l'expérience à la pression atmosphérique.

Sur ce même catalyseur, le vinyléthylcarbinol n'est pas touché à 250-275° et sous 15 millimètres; sur nickel réduit, cet alcool dans les mêmes conditions de température et de pression s'isomérise faiblement en diéthylcétone:

$$CH^2 = CH - CHOH - C^2H^5 \rightarrow CH^3 - CH^2 - CO - C^2H^5.$$

L'emploi du vide n'évitant pas la réaction secondaire et les produits de la réaction étant difficiles à condenser en opérant ainsi, les

expériences ultérieures furent effectuées à la pression ordinaire pour fixer les rendements en cétones éthylées obtenues en lieu et place des cétones vinylées cherchées.

Les expériences ont porté sur les vinyléthyl-, vinylpropyl- et vinylbutyl-carbinols donnant respectivement les diéthyl-, éthylpropyl- et éthylbutyl-cétones dans des proportions comprises entre 63 et 79 pour 100 d'alcool transformé et ce résultat fut atteint par un seul passage sur le catalyseur.



Les cétones furent caractérisées par leurs semicarbazones. Nous avons fait les remarques suivantes :

Le nickel permet d'opérer à température plus basse qu'avec le cuivre et le rendement est plus avantageux. Les proportions d'alcool transformé sont éloignées des rendements théoriques par suite de déshydratation qui accompagne l'isomérisation. L'écart entre les points d'ébullition de l'alcool et celui de la cétone diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, d'où la difficulté de séparation par distillation fractionnée.

L'*isomérisation catalytique* des vinylalcoylcarbinols a encore été réalisée d'une manière vraiment curieuse en milieu liquide. En mettant en contact à froid le vinyléthylcarbinol avec du noir de palladium préparé par réduction du chlorure palladeux au moyen du formol, j'ai observé un crépitement de la masse avec dégagement notable de chaleur. La déshydrogénation s'est produite *instantanément* ainsi que la fixation de l'hydrogène sur la double liaison : après séparation du palladium, on isole du liquide plus de 50 pour 100 de diéthylcétone.

Avec les alcools secondaires saturés, il ne se produit rien de semblable : même à l'ébullition à reflux maintenue plusieurs heures, il n'y a aucune transformation de l'alcool butylique secondaire ; les atomes d'hydrogène du groupe CHOH des vinylalcoylcarbinols sont donc particulièrement activés par le voisinage de la double liaison $\alpha\beta$.

Par rapport aux méthodes connues d'obtention des cétones, en particulier la catalyse des acides, ces procédés d'isomérisation des vinylalcoylcarbinols peuvent rendre des services dans le cas des cétones mixtes où l'un des acides est d'une obtention laborieuse. Toutefois, cette méthode ne s'appliquerait utilement qu'aux cétones C^2H^5-CO-R dans lesquelles $R \leqslant C^5H^{11}$: au delà, la préparation des vinylalcoylcarbinols donne de trop faibles rendements pour qu'on puisse songer à leur isomérisation catalytique.

II. — VINYLALCOYLCÉTONES, $CH^2=CH-CO-R$, [15].

J'ai obtenu ces cétones non saturées par oxydation des alcools

correspondants en présence du noir de palladium préparé par réduction du chlorure palladeux au moyen du formol.

L'opération devait être conduite en milieu liquide, car des expériences préliminaires effectuées sur l'alcool allylique avaient permis d'isoler 15 à 20 pour 100 de la quantité théorique d'acroléine.

Mais, ainsi qu'il a été rapporté au paragraphe précédent, les deux atomes d'hydrogène du groupement fonctionnel alcool secondaire des vinylalcoylcarbinols sont particulièrement sensibles à l'action du palladium et la vitesse de fixation de l'hydrogène sur la double liaison est supérieure à la vitesse de formation de l'eau. Par simple contact de l'alcool et de la mousse de palladium, il se fait la cétone saturée isomère.

Force fut donc de réaliser l'oxydation en système gazeux et dans le vide (à la pression ordinaire, on s'expose à de violentes explosions). Après de multiples essais, la technique suivante fut adoptée. On fait barboter de l'oxygène dans l'alcool non saturé, légèrement réchauffé s'il est nécessaire ; le gaz chargé de vapeurs d'alcool passe sur le catalyseur dont la température s'élève progressivement jusque vers 110°, et l'on condense les produits de la réaction dans la neige carbonique et l'acétone. Le vide est maintenu entre 30 et 40 millimètres dans tout l'appareil. On sépare l'eau de la cétone vinylée lacrymogène surnageante ; celle-ci est caractérisée par fixation de la diéthylamine sur la double liaison et formation du picrate et de la semicarbazone de la cétonamine ainsi obtenue.

Ainsi le palladium a permis de réaliser cette transformation essayée sans succès au moyen de l'argent : cette oxydation est d'ailleurs accompagnée de la déshydratation partielle de l'alcool en carbure diéthylénique. L'obtention des cétones vinylées par cette méthode ne peut être considérée que comme un mode de formation, par suite de la nécessité d'opérer sous pression réduite, d'où résulte la difficulté de condensation des produits de la réaction. La méthode proposée par MM. Blaise et Maire, malgré les cinq transformations qu'elle exige à partir de l'acroléine, reste donc le procédé de choix de préparation de ces cétones non saturées.

TRIOLS

Les recherches dans ce chapitre de la chimie organique ont été très développées. Dans l'exposé qui va suivre, je résumerai les travaux sur la mise au point des préparations d'homologues de la glycérine en série acyclique et en série hydrocyclique ; puis, les réactions, l'obtention de nombreux esters minéraux et organiques, et enfin, les recherches spéciales sur la déshydratation catalytique de l'éthylglycérine.

I. — PRÉPARATIONS

1. α-Alcoylglycérines. R . $(CHOH)^2$. CH^2OH, [4].

L'histoire des triols homologues de la glycérine était fort incomplète lorsque je commençai leur étude, alors que la glycérine elle-même avait suscité de nombreux et importants travaux. Cela tenait évidemment au fait que la glycérine était un produit courant de l'industrie, alors que ses homologues n'avaient été obtenus qu'au prix de manipulations longues et dispendieuses. Parmi les α-alcoylglycérines, seules la méthylglycérine et l'éthylglycérine avaient été préparées : mais leurs synthèses, intéressantes études de mécanismes de réactions, ne pouvaient constituer des procédés commodes d'obtention. Le seul mode de formation publié et que Wagner utilisa d'ailleurs pour obtenir l'éthylglycérine, consistait en une oxydation permanganique des vinylalcoylcarbinols : mais il se forme en proportions appréciables d'autres produits d'oxydation et d'hydratation ; en outre, l'opération entraîne l'emploi d'une solution très diluée (3 litres d'eau pour 15 grammes d'éthylglycérine obtenus) ; enfin, Wagner accuse un rendement de 63 pour 100 de la théorie en tenant compte de l'alcool récupéré très impur, le rendement brut ne s'élevant qu'à 38,5 pour 100.

La synthèse que j'ai proposée conduit à des rendements de l'ordre de 60 pour 100 à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre ; le seul corps attendu se forme dans la réaction finale et l'élimination pénible d'une grande quantité d'eau est évitée.

La méthode consiste à condenser les composés organomagnésiens avec l'acroléine, ce qui conduit aux alcools secondaires non saturés de la forme R . CHOH . $CH = CH^2$. Par fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, on passe aisément aux dibromhydrines

des alcoylglycérines. Ces dernières s'obtiennent alors en transformant intermédiairement les dibromhydrines en diacétines, que l'on hydrolyse en milieu aqueux et sous pression ou, plus simplement, que l'on alcoolyse par l'alcool méthylique.

Le schéma suivant rend compte de ces différents stades :

$$CH^2 = CH - CHO \xrightarrow{RMgX} CH^2 = CH - CHOH - R$$
$$\xrightarrow{Br^2} CH^2Br - CHBr - CHOH - R$$
$$\xrightarrow{CH^3 - CO^2K} CH^2(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - CHOH - R$$
$$\xrightarrow{H^2O} CH^2OH - CHOH - CHOH - R$$

La préparation des vinylalcoylcarbinols a été exposée dans le paragraphe des alcools à fonction éthylénique.

La bromuration est effectuée dans l'acide acétique puisque par la suite la dibromhydrine engendrée est transformée en diacétine par action de l'acétate de potassium en milieu acétique.

Après repos de 12 à 24 heures, on ajoute l'acétate alcalin récemment fondu et finement pulvérisé en quantité théorique et l'on chauffe à reflux au bain d'huile à douce ébullition pendant 15 à 20 heures en agitant continuellement. On obtient ainsi un mélange de di- et de tri-acétines : il y a en effet éthérification partielle de la fonction alcool restée libre.

Ce mélange qui peut être isolé de diverses manières est transformé en alcoylglycérines, soit par hydrolyse directe par dix fois le poids d'eau à l'autoclave sous 2 atmosphères, soit par alcoolyse au moyen de 4 molécules d'alcool méthylique, soit mieux encore par une alcoolyse au moyen de 6 molécules d'alcool méthylique pour une de vinylalcoylcarbinol mise en expérience et quel que soit le rendement obtenu en acétines, alcoolyse suivie de la saponification des traces d'acétines restantes au moyen de la chaux employée en quantité légèrement supérieure à la théorie.

J'ai ainsi préparé :

		Eb	F
Méthylglycérine..	$CH^3.(CHOH)^2.CH^2OH$	162°5-163°5 sous 15mm	
Éthylglycérine. .	$C^2H^5.(CHOH)^2.CH^2OH$	165 -166 — 15	
Propylglycérine.	$C^3H^7.(CHOH)^2.CH^2OH$	167,5-168 — 14	60°-62°
Butylglycérine. .	$C^4H^9.(CHOH)^2.CH^2OH$	175 -175,5 — 17	52 -54

2. αα'-Méthylalcoylglycérines, $CH^3.(CHOH)^3.R$, [12].

Ayant mis au point une méthode commode de préparation des alcoylglycérines, il était tout naturel de chercher à connaître si le

procédé présentait les mêmes avantages dans le cas de triols trisecondaires, les méthylalcoylglycérines. C'est le travail que nous avons entrepris avec la collaboration de G. Morel. Ces triols avaient été entrevus par Reif dans l'oxydation permanganique des propénylalcoylcarbinols; de plus, ces dernières années deux autres méthodes ont été proposées pour fixer deux oxhydriles sur une double liaison: l'une a donné de bons résultats à MM. Pastureau et Bernard dans l'obtention de la tétraméthylglycérine, l'autre a été employée avec succès par MM. Fourneau et Puyal pour passer de certains carbures éthyléniques aux bromhydrines de glycols. Nous avons tenu à faire la comparaison entre ces diverses synthèses: en voici les résultats.

Oxydation permanganique. — Cette réaction n'est généralement qu'un mode de formation

$$CH^3 - CH = CH - CHOH - R + O + H^2O = CH^3 . (CHOH)^3 . R.$$

En répétant les expériences de Reif, nous avons pu fixer à 16 et 20 pour 100 les rendements obtenus dans l'obtention des diméthyl- et méthyléthylglycérines. Ces opérations exigent l'élimination désagréable de grandes quantités d'eau.

Méthode à la chlorhydrine. — Nous avons essayé de fixer l'acide hypochloreux sur la double liaison des propénylalcoylcarbinols dans les conditions indiquées par MM. Pastureau et Bernard, puis à saponifier la chlorhydrine formée par le carbonate de potassium en solution aqueuse à l'ébullition pour extraire finalement la glycérine par l'alcool absolu du produit de l'évaporation à sec. La méthyléthylglycérine a été ainsi obtenue à raison de 12 pour 100 de la proportion théorique.

Méthode à l'eau de brome. — MM. Fourneau et Puyal ont préparé plusieurs bromhydrines en faisant agir de l'eau de brome vieille de quelques jours, sur divers carbures éthyléniques: nous avons tenté de fixer ainsi les éléments de BrOH sur la double liaison des propénylalcoylcarbinols et de passer ensuite de la bromhydrine ou du mélange de bromhydrines obtenues

$$CH^3 - CHBr - CHOH - CHOH - R \text{ et } CH^3 - CHOH - CHBr - CHOH - R$$

aux méthylalcoylglycérines correspondantes par saponification au moyen du carbonate de potassium. Le résultat n'est guère plus satisfaisant que par le procédé à la chlorhydrine: expérimenté sur le même alcool, on a obtenu 13,4 pour 100 de la théorie en méthyléthylglycérine.

Méthode à la dibromhydrine. — C'est ainsi que nous désignons la synthèse mise au point pour les alcoylglycérines. Appliquées aux

propénylalcoylcarbinols, les opérations sont résumées dans le schéma suivant :

$$CH^3 - CH = CH - CHOH - R \xrightarrow{+ Br^2} CH^3 - CHBr - CHBr - CHOH - R$$

$$\xrightarrow{+ CH^3.CO^2K} CH^3 - CH(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - CHOH - R$$

$$\xrightarrow{+ CH^3OH} CH^3.(CHOH)^3.R.$$

Comme dans la préparation des alcoylglycérines, on observe la formation d'un mélange d'acétines par suite de l'éthérification partielle de la fonction alcool restée libre ; l'alcoolyse finale ne permet pas davantage d'isoler d'emblée l'espèce pure, il faut saponifier les dernières traces d'acétines par la chaux employée en quantité théorique.

Deux points particuliers sont à signaler : les triols obtenus par cette méthode sont complètement incolores alors qu'ils sont toujours jaunâtres quand ils sont préparés par les trois autres procédés, principalement par oxydation permanganique ; les rendements sont bien plus élevés : 30 à 42 pour 100. Mais, ces chiffres sont inférieurs à ceux indiqués pour les alcoylglycérines isomères : 42 pour 100 pour la diméthylglycérine par exemple contre 60 pour 100 pour l'éthylglycérine. La perte est due à la formation en quantité appréciable, dans l'acétination, d'un composé éthylénique monobromé

$$CH^3 - CH = CBr - CHOH - R \quad \text{ou} \quad CH^3 - CBr = CH - CHOH - R$$

(ou leur mélange) : l'acétate de potassium enlève en effet en partie à la dibromhydrine les éléments de l'acide bromhydrique ; on a d'ailleurs pu fixer Br^2 sur le composé monobromé et isoler le dérivé tribromé correspondant. Observons que cette perte est compensée par une facilité plus grande d'obtention des propénylalcoylcarbinols, de sorte qu'à partir de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique les monoalcoylglycérines et les méthylalcoylglycérines sont également accessibles maintenant.

Nous avons ainsi préparé :

		Éb.	F.
Diméthylglycérine. . . .	$CH^3(CHOH)^3CH^3$	152°-153° /19^{mm}	—
Méthyléthylglycérine. . .	$CH^3(CHOH)^3C^2H^5$	155°-156°,5/20^{mm}	47°
Méthylpropylglycérine. . .	$CH^3(CHOH)^3C^3H^7$	162°-164° /25^{mm}	—

En résumé, le procédé de préparation des méthylalcoylglycérines par l'intermédiaire de la dibromhydrine est le procédé de choix malgré le nombre de transformations successives qu'il comporte. Cette voie ne pourra plus être suivie si l'on veut obtenir les éthylalcoylglycérines par exemple : en lieu et place d'aldéhyde crotonique comme matière première, il faudrait recourir à la β-éthylacroléine

et je n'ai réussi à trouver jusqu'ici qu'un mode de formation de ce composé.

3. α-Cyclohexylglycérine, C^6H^{11}. $(CHOH)^2$. CH^2OH, [14].

Lorsqu'on applique en série cyclique les principes de ma méthode de préparation des alcoyl- et méthylalcoyl-glycérines, on constate que l'une des réactions est tout à fait différente : l'action du brome sur le vinylphénylcarbinol par exemple, conduit non pas à la dibromhydrine de la phénylglycérine, mais à la tribromhydrine de ce triol.

Avec M. Janot, nous avons cherché à déterminer si les réactions étaient comparables en substituant le radical cyclohexyle au groupement phényle ou si, au contraire, l'analogie était complète avec les réactions conduisant aux alcoylglycérines. Cette dernière prévision s'est réalisée : le brome se fixe normalement sur le vinylcyclohexylcarbinol et nous avons vérifié que le bromure est bien la dibromhydrine de la cyclohexylglycérine. Par ailleurs, les transformations s'effectuent régulièrement et l'on peut compter sur au moins 30 pour 100 du rendement théorique en triol à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre.

Nous avons mis en évidence dans l'acétylation, la formation de composés non saturés résultant de l'enlèvement des éléments de BrH à la dibromhydrine, ce qui explique l'infériorité du rendement. Contrairement à ce qui se passe avec les précédents homologues de la glycérine, il suffit d'alcoolyser le mélange d'acétines pour isoler d'emblée par distillation dans le vide la cyclohexylglycérine pure se solidifiant aussitôt. Recristallisée dans l'acétate d'éthyle, elle se présente en petits prismes fusibles à 73°,5.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET RÉACTIONS [4, 5, 12, 14]

Des quatre alcoylglycérines que j'ai préparées, les deux premières (méthyl- et éthyl-glycérines) sont des liquides incolores, les deux autres (propyl- et butyl- glycérines) sont des solides bien cristallisés à point de fusion peu net et peu élevé.

Les trois méthylalcoylglycérines sont liquides : cependant, par conservation dans le vide sulfurique, elles cristallisent très lentement. Il n'a été possible d'isoler en quantité suffisante que des cristaux de méthyléthylglycérine : le point de fusion 47° est inférieur à celui de la propylglycérine isomère (60-62°).

Quant à la cyclohexylglycérine, elle forme de magnifiques petits prismes fusibles à 73°,5.

Ces composés ont une saveur brûlante et assez amère ; ils sont solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétate d'éthyle, peu solubles dans le benzène et le chloroforme. La glycérine anhydre est très hygroscopique ; les alcoylglycérines le sont fortement et l'absorption d'eau est tellement rapide dans les premiers instants d'exposition à l'air qu'on peut la suivre au micromètre de la balance. Si la pesée de la substance en vue de l'analyse élémentaire, est faite assez lentement, il convient de tenir compte de la proportion d'eau absorbée. Les mesures d'hygroscopicité ont montré que la quantité d'eau absorbée diminue avec l'augmentation du poids moléculaire du triol soumis à l'expérience. La cyclohexylglycérine est beaucoup moins hygroscopique que les alcoylglycérines. Des mesures de perte dans le vide ont été faites systématiquement.

A la suite d'une étude critique des réactions proposées jusqu'ici pour la caractérisation rigoureuse et rapide de la glycérine, M. G. Denigès en a établi de multiples, aussi variées qu'ingénieuses, et qui résolvent d'une façon tout à fait satisfaisante ce problème délicat de chimie analytique.

Sans poser la question de savoir si les alcoylglycérines peuvent se rencontrer dans les produits naturels, je me suis astreint à déterminer parmi ces nombreuses réactions celles qui demeurent réellement spécifiques de la glycérine ordinaire. Quelques-unes seulement présentent ce caractère de spécificité, mais elles suffisent à l'identification rigoureuse de la glycérine dérivée du propane.

Ce résultat a été confirmé par l'examen spectroscopique des solutions. Les osazones issues des réactions hydraziniques ont été microphotographiées à l'aide du dispositif de MM. François et Lormand.

III. — ESTERS [4, 6, 9, 12, 14, 16].

Dibromhydrines. — Les esters dibromhydriques de toutes les glycérines décrites précédemment ont été isolés à l'état pur en fixant le brome sur la liaison éthylénique des alcools non saturés correspondants en milieu éthéré ou sulfocarbonique. Il a été expliqué pourquoi au cours de la synthèse des triols, il fut inutile de les isoler.

Les dibromhydrines des alcoylglycérines et des méthylalcoylglycérines sont des liquides assez stables, incolores lorsqu'elles viennent d'être préparées, à saveur brûlante désagréable. L'ester dibromhydrique de la cyclohexylglycérine est cristallisé ; fait curieux, il est

fusible à la même température que la cyclohexylglycérine elle-même.

Tribromhydrines. — Seules les tribromhydrines des alcoylglycérines ont été préparées. On ne peut estérifier la fonction alcool-secondaire des dibromhydrines précédentes au moyen de l'acide bromhydrique gazeux réagissant sur ces composés maintenus à 110-130°, ni par l'emploi du tribromure de phosphore. Cet exemple s'ajoute à d'autres précédemment connus. Il faut recourir au pentabromure PBr^5 pour obtenir le résultat désiré.

Ces tribromhydrines sont des liquides très denses de stabilité analogue à celle des dibromhydrines correspondantes; pour celles-ci et celles-là, les principales constantes physiques ont été déterminées avec soin.

Formines: — Dans l'action de l'acide formique sur plusieurs triols on a obtenu des mélanges de formines qui furent soumis à l'action de la chaleur. A 200°, il reste un résidu non décomposé que l'on peut rectifier dans le vide et faire recristalliser dans l'éther de pétrole; il est constitué par de la *triformine* inaltérée, et ce tri-ester se présentant généralement en aiguilles fines, soyeuses, à point de fusion très net peut servir à la caractérisation commode de la glycérine mise en œuvre. Les triformines des éthyl-, diméthyl, méthyléthylglycérines furent ainsi isolées: respectivement F. 60°, 85° et 94°,5.

Acétines. — Un des stades de la préparation des triols par la méthode que j'ai proposée est l'action de l'acétate de potassium sur la dibromhydrine en milieu acétique: il se fait un mélange des di et triacétines. Une partie aliquote traitée par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium se transforme en triacétine. Les *triacétines* des alcoyl- et des méthylalcoylglycérines sont liquides.

Benzoïnes. — Pour obtenir les *tribenzoïnes* des alcoylglycérines, j'ai employé la technique indiquée par Lipp et Miller pour la glycérine ordinaire, c'est-à-dire l'action d'un excès de chlorure de benzoyle (5 mol.) sur l'alcoylglycérine (1 mol.) en présence de soude à basse température. Les tribenzoïnes des méthyl- et éthyl-glycérines sont respectivement fusibles à 79-80° et 99-100°.

Avec les méthylalcoylglycérines, la benzoylation ne se fait pas intégralement et l'on obtient des produits huileux dont la composition est voisine des *dibenzoïnes*.

IV. — DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE, [10].

Depuis 1843, date du premier essai de déshydratation de la glycérine ordinaire par Redtenbacher, cette réaction a suscité un nom-

bre considérable de travaux. Ayant proposé une synthèse commode des glycérines monoalcoylées en α, j'ai tenté sur celles ci l'action des déshydratants dans l'espoir d'établir une méthode générale de préparation des aldéhydes non saturés αβ, dont j'ai indiqué un mode de formation pour les termes au delà de C^4.

Mais, la déshydratation ne s'effectue pas dans le sens souhaité : elle aboutit à la production, dans les fractions légères, de mélanges inséparables par distillation fractionnée dans lesquels on peut déceler de l'acroléine, formée par rupture de la chaîne, une cétone vinylée et un composé du furfurane de constitution indéterminée.

Ce résultat pouvait être prévu à l'examen des possibilités nombreuses de déshydratation de la molécule. Déjà avec la glycérine ordinaire, à côté du processus classique de formation d'acroléine (A), on doit envisager le cas où la première molécule d'eau s'élimine aux dépens de l'oxhydrile de la fonction alcool primaire (B) : ainsi, lorsqu'on effectue la décomposition

$$(A)\ [CH^2OH-CH=CHOH] \rightarrow CH^2OH-CH^2-CHO \rightarrow CH^2=CH-CHO$$

$$\uparrow$$

$$CH^2OH-CHOH-CH^2OH$$

$$\downarrow$$

$$(B)\ [CH^2OH-C(OH)=CH^2] \rightarrow CH^2OH-CO-CH^3 \rightarrow CH^2O+CH^3-CHO$$

sur pierre ponce à 450°, ces deux réactions se font avec la même vitesse ; par catalyse sur SO^4Mg anhydre, Wohl et Milo ont montré que la réaction (A) est favorisée à basse température (330°-340°), alors qu'une élévation d'une trentaine de degrés seulement amène déjà la production d'un quantité importante d'acétaldéhyde (réaction B).

Devant ces faits, on doit envisager les modes de décomposition variés des alcoylglycérines : le schéma très complexe des possibilités théoriques de déshydratation de l'une d'entre elles, l'éthylglycérine par exemple, se traduit finalement par la formation des composés suivants :

Deux penténals C^5H^8O $\begin{cases} CH^3-CH=CH-CH^2-CHO & (I) \\ CH^3-CH^2-CH=CH-CHO & (II) \end{cases}$

Deux penténones C^5H^8O $\begin{cases} CH^3-CH=CH-CO-CH^3 & (III) \\ CH^3-CH^2-CO-CH=CH^2 & (IV) \end{cases}$

Un pentadiénol C^5H^8O : $CH^3-CH=C=CH-CH^2OH$ (V)

aldéhydes formique et butyrique.

Ces possibilités n'excluent pas la coupure de la chaîne avec production d'acroléine ou des déshydratations avec cyclisation conduisant à des dérivés du dihydrofurfurane.

En fait, lorsqu'on fait passer l'éthylglycérine sur du sulfate de

magnésium anhydre maintenu à 340°-360° en s'arrangeant de manière que les produits bouillant au-dessous de 130° soient immédiatement séparés, on obtient un liquide jaunâtre, à odeur piquante très désagréable et lacrymogène; il se forme deux couches: la couche aqueuse est décantée, la partie supérieure est séchée et soigneusement rectifiée.

Le fractionnement à la pression ordinaire au moyen d'une colonne Vigreux garnie de 20 centimètres de pointes s'échelonne encore après sept tours de 50° à 125°. Seule la fraction 50°-55° redistille à point fixe (52°) et présente les constantes de l'acroléine. La vapeur des liquides séparés de 5° en 5° de 75° à 90° colore un copeau de sapin fraîchement coupé et imprégné d'acide chlorhydrique (dérivés du furfurane); mais toutes tentatives de fractionnement ultérieur avec isolement de corps à point d'ébullition fixe ont échoué. Enfin, entre 100° et 120° distille la majeure partie des produits rectifiés; on pourrait s'attendre à y rencontrer les penténals (I) et (II), les penténones (III) et (IV) dont la formation est théoriquement possible; l'action de la semicarbazide permet de déceler la présence de vinyl éthylcétone (IV) en quantité prépondérante.

Le fractionnement dans le vide (65 millimètres) du produit de la déshydratation se montre encore moins efficace: l'analyse montre que les fractions sont souillées d'acroléine. J'ai cependant tenté sur celles-ci la transformation de la vinyléthylcétone en éthyl-3-pyrazoline par l'action de l'hydrate d'hydrazine; cette alcoylpyrazoline ne pouvait être souillée que par la pyrazoline elle-même provenant de l'action du réactif sur l'acroléine. La condensation présente bien les apparences normales, mais les bases formées se décomposent à la distillation avec élimination d'hydrazine. Cependant, dans une expérience effectuée en présence d'hydrazine en grand excès, j'ai isolé une quantité appréciable d'un produit cristallisé, rappelant l'aspect des écailles d'ablettes, très volatil (F. 80°-81°), et dont la composition centésimale correspond à celle d'une *dihydrazocétazine de la vinyléthylcétone*, $C^{10}H^{24}N^{6}$, c'est-à-dire à la cétazine normale ayant fixé une molécule d'hydrazine sur chaque double liaison; ceci n'a rien de surprenant, ces doubles liaisons se trouvant en $\alpha\beta$ par rapport aux carbonyles électronégatifs.

Cette étude montre donc qu'il ne faut guère compter sur la déshydratation catalytique des alcoylglycérines à la pression atmosphérique pour obtenir les homologues supérieurs de l'acroléine.

COMBINAISONS GLYCIDIQUES

I. — EPIBROMHYDRINES DES ALCOYLGLYCÉRINES,

$CH^2Br - CH - CH - R$, [6].
(O bridging the two CH groups)

On enlève aisément aux dibromhydrines les éléments d'une molécule d'acide bromhydrique par la potasse solide récemment fondue et finement pulvérisée. Le rendement en épibromhydrines est de 50 à 60 pour 100 de la quantité théorique par suite de la formation de polymères dans cette opération.

Les épibromhydrines sont des liquides incolores, à odeur assez agréable (celle de la butylglycérine rappelle l'anis) aussi stables que les dibromhydrines.

II. — ACTION DES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR L'ÉPIBROMHYDRINE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE, [7].

Des travaux relatifs à l'action des composés organomagnésiens sur l'épichlorhydrine de la glycérine, il résulte que le groupement fonctionnel oxyde d'éthylène réagit plus rapidement que l'atome de chlore de cette combinaison glycidique. En outre, les produits de la condensation diffèrent suivant que le composé organométallique mis en jeu est alcoylé ou arylé : dans le premier cas, il se fixe uniquement les éléments de l'acide bromhydrique sur l'épichlorhydrine ; dans le second, cette réaction est accompagnée de l'introduction du groupement arylé dans la molécule.

Il m'a paru intéressant de savoir s'il en serait encore ainsi en présence d'une combinaison du même genre, d'une alcoylglycérine : j'ai choisi l'épibromhydrine de l'éthylglycérine (oxy-2.3-bromo-1-pentane) et les résultats expérimentaux sont à peu près comparables à ceux que l'on obtient avec l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire.

Action du bromure d'éthyle-magnésium. — Ce réactif conduit à une dibromhydrine, mais suivant l'endroit où se fait la coupure

du chaînon oxydique, on peut prévoir deux isomères :

$$CH_2Br - \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH - CH} - C_2H_5 \begin{cases} \nearrow CH_2Br - CHBr - CHOH - C_2H_5 \quad (I) \\ \searrow CH_2Br - CHOH - CHBr - C_2H_5 \quad (II) \end{cases}$$

La dibromhydrine 1.2 de l'éthylglycérine (I) a déjà été obtenue par fixation du brome sur le vinyléthylcarbinol ; ce n'est pas ce composé qui prend naissance dans la condensation magnésienne, mais bien l'isomère (II), le *dibromo-1.3-pentanol-2* ($Éb_{23} = 119°$-$119°,5$). Pour s'en rendre rendre compte, on a fait subir, parallèlement aux deux dibromhydrines, la série des transformations suivantes :



1° L'action de la diméthylamine sur les deux dibromhydrines conduit à des *tétraméthyldiaminopentanols* bouillant sensiblement à la même température, mais dont les picrates sont fusibles à 16° d'écart.

2° La diéthylamine fournit des *tétréthyldiaminopentanols*, mais alors que la réaction est très régulière avec la dibromhydrine issue des condensations magnésiennes, il n'en va pas de même avec la dibromhydrine 1.2 : celle-ci donne un mélange inséparable par fractionnement formé en majeure partie d'un tétréthyldiaminopentanol, mais contenant, en proportions notables, un diéthylaminobromopentanol, et, sans doute, un composé non saturé résultant de la déshydratation des deux composés précités.

3° Les deux dibromhydrines, soumises à l'oxydation chromique, donnent d'abord les cétones correspondantes : la dibromhydrine 1.2 est transformée en dibromo-1.2-pentanone-3 que M. Maire a obtenue par une autre voie ; l'action oxydante prolongée permet d'isoler, parmi les acides volatils, les acides acétique et propionique, ce qui est conforme aux règles établies :

$$CH_2Br - CHBr - CHOH - C_2H_5 \rightarrow CH_2Br - CHBr \,\vdots\, CO \,\vdots\, C_2H_5 \begin{cases} \nearrow C_2H_5 - CO_2H \\ \searrow CH_3 - CO_2H \end{cases}$$

L'oxydation parallèle de la dibromhydrine à identifier donne successivement la *dibromo-1.3-pentanone-2* ($Éb_{19} = 85°$-$100°$), puis, à côté d'acides bromés que l'on n'a pas cherché à isoler, exclusivement de l'acide acétique :

$$CH_2Br - CHOH - CHBr - C_2H_5 \rightarrow CH_2Br - CO - CHBr \,\vdots\, C_2H_5 \rightarrow CH_3 - CO_2H.$$

4° L'action de la semicarbazide sur les cétones bromées, dont il vient d'être question, est tout aussi démonstrative : elle réagit,

molécule à molécule, sur la dibromo-1.3-pentanone-2, mais avec élimination de BrH aux dépens d'un des deux halogènes de la chaîne carbonée. La *cétotriazine bromée* ainsi formée (F. 115°-117° déc.) répond à l'une des deux constitutions suivantes :

```
CH² — C — CHBr — C²H⁵          CH²Br — C —— CH — C²H⁵
|     ‖                                ‖     |
NH    N                                N     NH
|     |                                |     |
CO — NH                                NH — CO
```

Deux molécules de semicarbazide interviennent lorsqu'on met en œuvre la dibromo-1.-2-pentanone-3 : l'une d'elles réagit normalement, l'autre enlève les deux atomes de brome, de sorte qu'on obtient une *semicarbazone-cétotriazine* (F. 229°-230° déc.) possédant l'une des structures ci-dessous :

```
CH² — CH — C — C²H⁵                CH² — CH — C — C²H⁵
|     |    ‖                       |     |    ‖
NH    NH   N — NH — CO — NH²       NH    NH   N — NH — CO — NH²
|     |                            |     |
CO — NH                            NH — CO
```

Action du bromure de phényle magnésium. — La condensation conduit principalement, comme dans le cas d'un magnésien alcoylé, au dibromo-1.3-pentanol-2, mais souillé de traces d'un composé non saturé non isolé, et à la monobromhydrine attendue qui peut répondre à l'un des deux schémas

```
CH²Br   CHOH — CH — C²H⁵        CH²Br — CH — CHOH — C²H⁵
               |                        |
               C⁶H⁵                     C⁶H⁵
```

(plus probablement le premier par analogie avec ce qui se passe pour l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire). Ce dérivé est souillé d'une telle quantité de diphényle qu'il est impossible de l'en séparer par distillation : on le caractérise par transformation en aminoalcool par action ultérieure de la diéthylamine sur le mélange de carbure et de bromhydrine. Le *diéthylaminophénylpentanol* isolé distille entre 150° et 155° sous 19 millimètres.

III. — ACTION DES HALOGÉNURES DE MAGNÉSIUM SUR L'ÉPIBROMHYDRINE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE, [8].

J'ai été amené à faire réagir le chlorure et le bromure de magnésium sur l'épibromhydrine-2 . 3 de l'éthylglycérine pour expliquer le

mécanisme de formation du dibromo-1.3-pentanol-2 qui prend naissance lorsqu'on fait réagir les composés organo-magnésiens mixtes sur cette épibromhydrine : ces dernières expériences ont été rapportées dans le paragraphe précédent.

Wurtz dès 1860 a signalé les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène : en particulier, si on le mêle à une solution hydro-alcoolique de chlorure de magnésium, il y a précipitation de magnésie au bout de quelques heures et il se forme de la monochlorhydrine du glycol

$$2C^2H^4O + Cl^2Mg + 2H^2O \;=\; 2ClCH^2 - CH^2OH + Mg(OH)^2$$

D'autre part, c'est précisément sur la transformation précédente que M. Grignard fait reposer l'interprétation de la formation d'halohydrines dans les condensations entre organo-magnésiens et composés à fonction oxyde d'éthylène : il y a tout d'abord fixation du dérivé organo-métallique sur le composé à fonction oxyde d'éthylène, ce qui donne un oxonium ; par l'action de l'eau, celui-ci se scinde en ses deux constituants, et l'halogénure de magnésium libéré dans la décomposition habituelle du magnésien réagit alors sur le composé à fonction oxyde d'éthylène.

Il était donc indispensable pour admettre ce mécanisme de réaction dans ce cas particulier, de se rendre compte si les sels haloïdes de magnésium réagissaient bien sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine.

J'ajouterai que plusieurs auteurs, entre autres M. Pariselle, ont rappelé que la précipitation de la magnésie d'une solution de chlorure de magnésium dans l'eau alcoolisée était une propriété générale des oxydes d'éthylène α. Mais lorsqu'on lit cette indication sans autre précision, on est tenté d'opérer de la manière suivante : on introduit dans un tube à essais quelques gouttes du produit relativement rare, le corps à fonction oxyde d'éthylène, auquel on ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'une solution de sel de magnésium à 10 pour 100 dans de l'alcool à 30 pour 100 environ, et si le trouble n'apparaît pas à la température ordinaire, on chauffe graduellement jusqu'à obtenir ce résultat.

Or, si l'on opère ainsi, en faisant réagir soit le chlorure, soit le bromure de magnésium sur les épibromhydrines des éthyl- ou butylglycérines, il n'y a aucune précipitation de magnésie, ni à froid, ni à chaud : la petite quantité de magnésie libérée est soluble dans l'excès de l'halogénure de magnésium.

Au contraire, lorsqu'on chauffe une solution concentrée de *bromure* de magnésium dans l'eau alcoolisée avec l'épibromhydrine de l'éthylglycérine en excès, le précipité de magnésie apparaît après quelques instants d'ébullition ; en mettant en œuvre l'épibromhy-

drine de la butylglycérine dans les mêmes conditions, il faut maintenir la solution limpide au moins une demi-heure au bain-marie bouillant avant d'obtenir un louche appréciable.

Mais dans une expérience où l'on s'est servi de *chlorure* de magnésium et d'épibromhydrine de l'éthylglycérine en excès, le précipité ne s'est pas formé après cinq minutes d'ébullition. Cet insuccès doit être rapporté à une cause tout à fait accidentelle : la plupart des chlorures de magnésium commerciaux desséchés, même étiquetés purs, renferment encore du chlorhydrate d'ammoniaque non volatilisé en quantité appréciable ; comme la vitesse de réaction est considérablement moindre que celle qui se manifeste lorsqu'on met en présence l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire et le bromure ou l'iodure de magnésium (qu'il suffit d'agiter à froid pour obtenir à peu près quantitativement la chlorobromhydrine ou la chloroiodhydrine), la faible quantité de magnésie libérée est soluble dans le sel ammoniac présent.

Il est donc nécessaire dans le cas où la réaction est très lente de mettre en œuvre au moins deux molécules du corps à groupement fonctionnel oxyde d'éthylène pour une de sel de magnésium ; et il n'est pas inutile de vérifier la pureté du réactif employé.

N'ayant pas songé tout de suite à la présence possible du chlorhydrate d'ammoniaque dans le chlorure de magnésium, j'ai également fait réagir l'épibromhydrine de l'éthylglycérine sur les halogénures de magnésium en tube scellé à 125° : avec le chlorure, il se précipite en six heures la moitié de la quantité théorique de magnésie exigée par l'équation de Wurtz ; avec le bromure, il ne s'en précipite pas et il doit se former sans doute des oxybromures solubles ; car par distillation du produit de la réaction, on ne retrouve guère d'épibromhydrine inaltérée.

DÉRIVÉS ORGANIQUES DE L'ARSENIC. [2]

On sait toute l'importance de la préparation industrielle de l'arrhénal par méthylation de l'arsénite de sodium, soit au moyen de l'iodure de méthyle (Meyer), soit de préférence à l'aide du sulfate de méthyle (Auger). Mais cette voie n'est pas applicable quand on se propose d'obtenir les homologues supérieurs de l'acide méthylarsinique, et Dehn a montré qu'il était préférable d'employer l'arsénite de potassium, les rendements variant en sens inverse des poids moléculaires.

En collaboration avec M. A. Valeur, nous avons d'abord constaté qu'en solution alcoolique, l'arsénite de potassium se transforme en alcoylarsinate beaucoup moins rapidement que ne l'indique Dehn : en préparant l'*acide éthylarsinique* au moyen de l'iodure d'éthyle, environ 50 pour 100 de ce dernier réagit sur l'éthylate de potassium pour donner de l'oxyde d'éthyle. En ajoutant de nouveau et à plusieurs reprises de l'iodure d'éthyle et la quantité correspondante d'alcali de manière à se replacer dans les conditions initiales, on arrive à la transformation pratiquement intégrale de l'arsénite en éthylarsinate.

Après élimination de l'iode par le sulfate de méthyle, l'acide éthylarsinique en solution chlorhydrique a été réduit par l'anhydride sulfureux en *dichloroéthylarsine* (Rendement : 88 pour 100 par rapport à As^2O^3 transformé).

En réalisant la réaction en l'absence d'alcool, la disparition de l'iodure d'éthyle est parallèle à la formation d'éthylarsinate : la vitesse de réaction est augmentée par agitation vigoureuse ; elle le serait ssns doute encore davantage par élévation de température ou en opérant sous pression.

LIPOÏDES. [1]

J'ai été associé aux recherches de M. E. Gérard sur la composition chimique des lipoïdes en particulier à l'examen ferrométrique de lipoïdes obtenus par l'action dissolvante de l'éther sur des poudres d'organes d'animaux divers (veau, porc, mouton) préparées par dessiccation à froid dans le vide.

Après divers essais, le fer a été dosé sur le résidu de l'incinération des lipoïdes au moyen de la solution acétique de nitroso β-naphtol.

Tous les lipoïdes provenant d'organes non autolysés et desséchés rapidement dans le vide à basse température contenaient des composés ferrugineux solubles dans l'éther sec. Les lipoïdes de la rate et de la prostate viennent en tête par leur richesse en fer.

ADDENDA

ALCOOL ALLYLIQUE [18]

Il y a une quinzaine d'années, on admettait le mécanisme suivant de formation de l'alcool allylique à partir de la glycérine et de l'acide oxalique : décomposition d'une monoxaline en monoformine avec perte de CO^2, et de celle-ci en alcool allylique, CO^2 et H^2O; simultanément, déplacement de l'acide formique de la monoformine par l'acide oxalique dont le coefficient d'ionisation est plus élevé et estérification partielle de l'alcool. Il se forme en effet finalement : de l'alcool allylique et du formiate d'allyle.

Divers auteurs se sont donc préoccupés de substituer l'acide formique à l'acide oxalique dans cette préparation.

Mais en 1914, Chattaway réussit à élucider le processus de l'action de l'acide oxalique sur la glycérine : la réaction principale consiste en la formation d'une dioxaline neutre que la chaleur décompose en alcool allylique et CO^2.

Nos premières expériences au moyen de l'acide formique — avec la collaboration de P. Dubois — ayant montré que l'estérification dépassait notablement le stade monoformine, nous avons entrepris l'étude du mécanisme de cette réaction, tout différent d'ailleurs de celui indiqué par Chattaway.

Dans ce but, nous avons isolé d'une part, une monoformine et une diformine du produit de l'estérification de la glycérine par l'acide formique, et préparé, d'autre part, la monoformine 1 et les diformines 1.2 et 1.3 de la glycérine, par action du formiate de sodium sur les halohydrines. Les préparations de ces trois esters formiques, d'ailleurs fort longues, fournissent des rendements médiocres ; mais, sauf dans le cas de la monoformine

— le composé isolé titrait 87 % en ester — le but a été atteint, à savoir l'obtention d'espèces pures de constitution bien déterminée. Nous avons ensuite soumis parallèlement à l'action de la chaleur les produits d'estérification directe et les formines de structure connue, et nous nous sommes attachés à caractériser et à doser les gaz et les liquides issus de ces décompositions. Les conclusions tirées de ces nombreuses expériences, que l'on trouvera au mémoire, nous ont permis d'envisager une préparation de l'alcool allylique (1) aboutissant à un rendement notablement supérieur à ceux de tous les procédés décrits jusqu'ici. Essentiellement, la méthode consiste à estérifier la glycérine aussi anhydre que possible par un excès d'acide formique, le plus concentré possible, employé en plusieurs fois ; l'acide dilué par l'eau formée au cours de l'estérification est éliminé chaque fois dans le vide. Le mélange de formines est décomposé par la chaleur, à la manière habituelle, et l'on saponifie le formiate d'allyle. 900 gr. environ de glycérine donnent ainsi 435 gr. d'alcool allylique.

DÉRIVÉS DU THYMOL [17]

Ces recherches ont eu pour but initial la détermination des conditions optima de la préparation du formal du thymol. Occasionnellement, j'ai obtenu les deux homologues supérieurs : le dithymoxy - 1.2 - éthane et le dithymoxy - 1.2 - propane, ce dernier encore inconnu jusqu'ici.

Le dithymoxyméthane ou formal du thymol s'obtient aisément avec un rendement assez satisfaisant (43 % de la théorie, sans compter le phénol récupérable n'ayant pas réagi), par action du bromure de méthylène sur le thymol sodé. On évite ainsi l'opération en vase clos, telle que l'avait proposée Arnold en 1887 : cet auteur utilisait le chlorure de méthylène. De plus, le produit est décrit par lui comme fusible à 36° et possédant une odeur désagréable. L'espèce pure que j'ai isolée, fond à 52° à la surface d'un bain de mercure, et se présente en aiguilles parfaitement

(1) Inédite.

cristallisées, complètement inodores. J'ai pu également améliorer le procédé de Darrigade pour l'obtention de ce composé : on emploie le sulfate de méthylène au lieu d'un halogénure, et les rendements sont de 21 % brut et 35 % net.

Les deux homologues supérieurs ont été préparés au moyen des bromures correspondants. Le dithymoxyéthane fond à 94°5 (rendements : 19 % brut et 38 % net). Le dithymoxypropane est liquide à la température ordinaire et il distille à 249°5 sous 21 mm. (rendements : 53 % brut et 67 % net).

De toutes ces réactions effectuées en milieu alcoolique, on isole des fractions distillant à une température inférieure au point d'ébullition du composé cherché. L'essai de caractérisation du groupe éthoxyle dans ces fractions est positif : elles renferment vraisemblablement les éthers mixtes éthoxythymoxy, résultant de la double décomposition entre, d'une part l'halogénure, d'autre part le thymol sodé et l'éthylate de sodium non transformé. On améliore d'ailleurs un peu les rendements en effectuant la réaction dans l'acétone.

DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE [20]

Au cours de travaux sur les acides gras, avec R. Charonnat, nous avons été amenés à faire de nombreuses déterminations d'indice d'iode et nous nous sommes adressés à la méthode de Hanus, vulgarisée en France et recommandée pour sa simplicité. Je rappelle que le réactif employé est une solution de bromure d'iode dans l'acide acétique. Nous avons montré que, sur des mélanges d'acides gras, constitués partiellement par des acides polyéthyléniques, les résultats obtenus varient avec la quantité de substance prélevée, sauf si l'on utilise une solution *récente*, préparée au moyen de produits *spécialement purifiés*. Une interprétation de ces expériences a été donnée, en envisageant la stabilité relative du bromure d'iode et l'irrégularité de sa fixation sur les liaisons non saturées. Dans la recherche scientifique, cette méthode est donc insuffisamment rigoureuse. Nous avons ensuite rappelé les décisions de la neuvième conférence internationale de la chimie au sujet de l'indice d'iode, et rapporté la mé-

thode récemment proposée par Boeseken et Gelber : au dire de ces auteurs, ce procédé n'est d'ailleurs qu'une solution provisoire.

APPAREILLAGE DE LABORATOIRE [19]

Nous avons fait construire avec R. Charonnat un séparateur pour distillation fractionnée continue sous pression réduite. Le modèle est robuste, peu encombrant, d'un maniement commode. Il suffit de considérer le schéma reproduit au *Bulletin de la Société Chimique* (1928) pour en concevoir le fonctionnement. Nous ne l'avons vu décrit dans aucun des traités courants de manipulations, et c'est ce qui nous a incités a en donner la description.